

Ewa ADAMEK¹, Wojciech BARAN¹, Ilona LIPSKA¹ i Andrzej SOBCZAK^{1,2}

OPTYMALIZACJA FOTOKATALITYCZNEGO ROZKŁADU ŚRODKÓW PROMIENIOCHRONNYCH W OBECNOŚCI TiO₂

OPTIMIZATION OF THE PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF SUNSCREENS IN THE PRESENCE OF TiO₂

Abstrakt: Celem badań było określenie wpływu pH i stężenia stosowanego fotokatalizatora (ditenku tytanu, TiO₂) na szybkość procesu fotokatalitycznego utleniania dwóch filtrów promieniochronnych (tzw. filtrów UV), mianowicie benzofenonu 4 (BP-4) i kwasu fenylenebenzimidazolosulfonowego (PBSA). Wymieniony proces był inicjowany za pomocą promieniowania UVA ($\lambda_{max} = 366$ nm) i był prowadzony w wodnej zawieszynie TiO₂ P25 (mieszanka anatazu i rutyłu, 70:30, Degussa Evonik). Próbki były stale mieszane za pomocą mieszadeł magnetycznych przy swobodnym dostępie powietrza. W trakcie naświetlania pobierano próbki zawiesiny i oznaczano w nich stopień konwersji badanych związków metodą HPLC. Stwierdzono, że badane filtry UV nie ulegały fotolizie w środowisku kwaśnym, obojętnym ani zasadowym. Jednak w wyniku naświetlania tych związków w obecności TiO₂ P25 zachodził proces fotokatalityczny. Efektywność tego procesu była różna w zależności od pH i stężenia fotokatalizatora. Największa szybkość fotodegradacji obu badanych związków była w środowisku zasadowym (pH > 8) przy stężeniu TiO₂ P25 równym 0,50 g/dm³.

Słowa kluczowe: filtry UV, fotokataliza, TiO₂ P25, degradacja

Wstęp

Powszechnie opisywane w literaturze szkodliwe efekty promieniowania słonecznego na skórę to głównie oparzenia słoneczne, fotostarzenie, fotodermatozy, indukcja fotoimmunosupresji i fotokarcynogenezy [1]. Jednym z najpopularniejszych sposobów bezpośredniej ochrony przeciwsłonecznej jest stosowanie preparatów zawierających substancje promieniochronne, czyli absorbujących promieniowanie UV. Duża liczba tego typu związków występuje nie tylko w produktach ochrony osobistej, ale także w tkaninach i - jako stabilizatory - w tworzywach sztucznych, szczególnie narażonych na działanie promieniowania UV. Jednak w ostatnich latach zauważono, że substancje promieniochronne wykazują aktywność hormonalną *in vitro* i *in vivo* (zarówno agonistyczną, jak i antagonistyczną) w organizmach wodnych [2]. U samców ryb z gatunków ryżówka japońska (*Oryzias latipes*) i strzebla grubogłowa (*Pimephales promelas*) benzofenony i pochodne kamfory wywoływały uszkodzenie gonad, spadek płodności i feminizację [3, 4]. Obserwowano też indukcję witellogeniny (białka, które jest zwykle wyzwalane przez estrogeny), m.in. u samców strzebli grubogłowej [5] i halibuta kalifornijskiego (*Paralichthys californicus*), pod wpływem 3-benzylidenokamfory (3-BC) oraz benzofenonów [3]. Najniższe stężenie, przy którym stwierdzono pierwsze niekorzystne zmiany, a które wyznaczono dla 3-BC (3 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), było wyższe niż te mierzone w środowisku. Jednak zdolność do szybkiej akumulacji tych związków (trwałość w środowisku i wysoka lipofilowość) oraz możliwość wystąpienia dodatkowych efektów

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 64, email: eadamek@sum.edu.pl

² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 634 11 92, email: asobczak@imp.sosnowiec.pl

synergicznych powodują, że mogą one gromadzić się w biocenozach wodnych. Pozostałości substancji promieniochronnych wykryto nie tylko w wodach z jezior i rzek (w stężeniach rzędu $2\div 80 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) [6], ale także w oczyszczonych ściekach (do $2700 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) [7]. Niektóre benzofenole i benzotriazole gromadzą się w osadach ściekowych i morskich [3, 8]. W tkankach ryb z jezior wykryto m.in. *4-metylobenzylidenokamforę* (4-MBC), *benzofenon-3* (BP-3) i *metoksycynamonian oktylu* (OMC) w stężeniach odpowiednio do 166, 123 oraz $64 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ tłuszczu [7, 9].

Efekty hormonalne spowodowane działaniem tych związków występowały także u ssaków. Przykładowo, 3-BC, 4-MBC, OMC, BP-2 oraz BP-3 wywoływały efekty estrogenne u samców szczurów [10, 11]. Natomiast w moczu ludzi BP-3 i jego metabolit BP-1 wykryto już po 4 godzinach po zastosowaniu na skórę produktów promieniochronnych, powszechnie dostępnych w handlu [12]. Z drugiej strony, wymagania dotyczące stosowania kosmetyków z wysokim wskaźnikiem ochrony przeciwsłonecznej (*Sun Protective Factor*, SPF) powodują, że ilości dodawanych do nich substancji promieniochronnych stale rosną, sięgając nawet 10% (m/m).

Określenie „procesy zaawansowanego utleniania” (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs) dotyczy wszystkich tych reakcji utleniania, które polegają na generowaniu *in situ* - jako głównych utleniaczy - wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych (HO^\bullet) [13]. W odróżnieniu do innych cząstek utleniających, HO^\bullet jest zdolny do całkowitego utlenienia nawet odpornych na rozkład zanieczyszczeń organicznych. Produktami końcowymi tych reakcji są głównie CO_2 , H_2O i jony nieorganiczne. Wśród licznych technik AOPs można wyróżnić m.in. fotokatalizę heterogenną, reakcje typu Fentona (foto- lub elektro-Fentona), ozonowanie (często w połączeniu z działaniem H_2O_2 i/lub UV).

Fotokataliza heterogenna wydaje się być jedną z najbardziej obiecujących technik, pozwalającą na mineralizację cząstek organicznych pod wpływem promieniowania UV, bez konieczności dostarczania dodatkowych, oprócz fotokatalizatora, odczynników chemicznych. Przeprowadzenie całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń za pomocą dowolnej techniki AOPs jest - jak dotąd - niekorzystne pod względem ekonomicznym. Niemniej jednak zastosowanie metod fotokatalitycznych w połączeniu z metodami biologicznymi może obniżyć koszty tego procesu [14].

Głównym celem prezentowanych badań była optymalizacja procesu fotodegradacji produktów promieniochronnych (stosowanych w kosmetykach) w obecności TiO_2 jako fotokatalizatora. Zamierzano określić wpływ kilku parametrów, m.in. pH roztworu i stężenia TiO_2 , na szybkość degradacji fotokatalitycznej.

Metodyka badań

W doświadczeniach jako substraty stosowano dwie substancje promieniochronne, mianowicie *benzofenon 4* (BP-4, BASF GmbH) i *kwasy fenylbenzimidazolodisulfonowe* (PBSA, Sigma-Aldrich). Ich stężenie wyjściowe w roztworach wodnych wynosiło $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Stosowanym w badaniach fotokatalizatorem był TiO_2 P25 (Aeroxide[®], Degussa-Evonik GmbH) będący mieszaniną anatazu i rutyli (70:30). Każdorazowo, do 100 cm^3 roztworu BP-4 lub PBSA dodawano odważki TiO_2 P25 i ustalano odpowiednie pH za pomocą roztworów HCl lub NaOH. Proces fotokatalityczny był inicjowany za pomocą promieniowania UVA ($\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$) o natężeniu $13,6 \text{ W m}^{-2}$, emitowanego przez

4 lampy Philips (Actinic BC, TL-40 W/10). Próbki zawierające badane związki i TiO₂ P25 były podczas naświetlania stale mieszane za pomocą mieszadeł magnetycznych przy swobodnym dostępie powietrza. Po określonym czasie naświetlania pobierano próbki zawiesiny, które następnie odwirowywano (15 min, 4000 obr./min). W otrzymanych roztworach oznaczano stopień konwersji BP-4 i PBSA metodą HPLC (detektor Waters 486, pompa Knauer 64, kolumna Supelcosil™ LC-18, ziarno 5 μm, 25 cm×4,6 mm). Stosowano dwie fazy ruchome: KH₂PO₄ (10 mmol·dm⁻³, pH = 8,2) : CH₃CN, 80:20 (v/v) dla BP-4 oraz KH₂PO₄ (10 mmol·dm⁻³, pH = 8,2) : CH₃CN, 90:10 (v/v) dla PBSA. W celu analizy chromatogramów stosowano aplikację LP-Chrom ver.1.0. W trakcie badań wyznaczano zależność stopnia rozkładu badanych substancji od czasu naświetlania. Dla procesów fotodegradacji, przebiegających zazwyczaj zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu, wartość stałej szybkości reakcji (*k*) wyznaczano jako współczynnik liniowy funkcji:

$$\ln C/C_0 = -kt \quad (1)$$

gdzie: *t* - czas naświetlania [min], *C*₀ - stężenie wyjściowe badanych substancji [mmol · dm⁻³], *C* - stężenie po czasie naświetlania *t*. Szybkość początkową omawianych procesów fotodegradacji (*r*₀) wyznaczano ze wzoru:

$$r_0 = k \cdot C_0 \quad (2)$$

Omówienie wyników i dyskusja

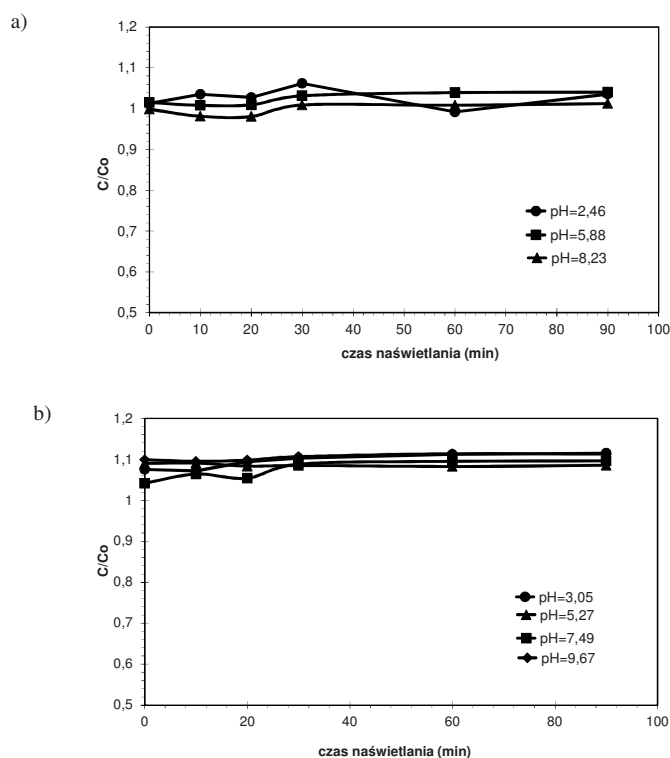
W celu optymalizacji procesu fotodegradacji wybranych produktów promieniochronnych, tzn. BP-4 i PBSA, w obecności TiO₂ P25, planowano określić wpływ pH roztworu i stężenia fotokatalizatora na szybkość omawianego procesu. W pierwszej kolejności przeprowadzono fotolizę obu związków, w roztworach wodnych o różnym pH, bez dodatku TiO₂ P25. Roztwory naświetlano promieniowaniem UVA przez 90 min. Stwierdzono, że w badanych warunkach żaden ze związków nie uległ rozkładowi (rys. 1a, b). Potwierdza to celowość ich użycia w dalszych doświadczeniach.

W doświadczeniach określono, jaki wpływ na wyniki fotodegradacji substancji promieniochronnych w obecności TiO₂ P25 (0,5 g·dm⁻³) ma pH próbki. Na rysunku 2 przedstawiono dynamikę zmian stężeń BP-4 (rys. 2a) i PBSA (rys. 2b) podczas ich fotokatalitycznego utleniania w roztworach o pH w zakresie 2,50÷9,90.

Przed rozpoczęciem naświetlania próbek stężenia BP-4 i PBSA w obecności suspensji TiO₂ P25 były bliskie ich stężeniom w roztworach wyjściowych (dla *t* = 0 min, *C*/*C*₀ ~ 1). Oznacza to, że związki te nie adsorbowały się lub adsorbowały tylko w nieznacznym stopniu na powierzchni fotokatalizatora. Uzyskane wyniki świadczą, że oba badane związki ulegały fotodegradacji w całym badanym zakresie pH, jednak najbardziej efektywny rozkład - zarówno BP-4, jak i PBSA - przebiegał w środowisku zasadowym (pH > 8). Już po 60 min naświetlania ponad 90% BP-4 i prawie 100% PBSA uległo rozkładowi. Z kolei w roztworach o odczynie kwaśnym ich stopień degradacji był wyraźnie niższy. Przykładowo, w próbkach o pH 2,54 po 60 min naświetlania około 50% BP-4 i zaledwie 15% PBSA uległo rozkładowi.

Ponieważ można było wyznaczyć liniowe zależności $\ln C/C_0 = f(t)$, potwierdza to, że proces przebiegał zgodnie z kinetyką pseudopierwszego rzędu. Na podstawie obliczonych

wartości r_0 (2) sporządzono wykresy, przedstawiające wpływ pH na szybkość początkową fotodegradacji BP-4 i PBSA w obecności $\text{TiO}_2\text{P25}$ (rys. 3).



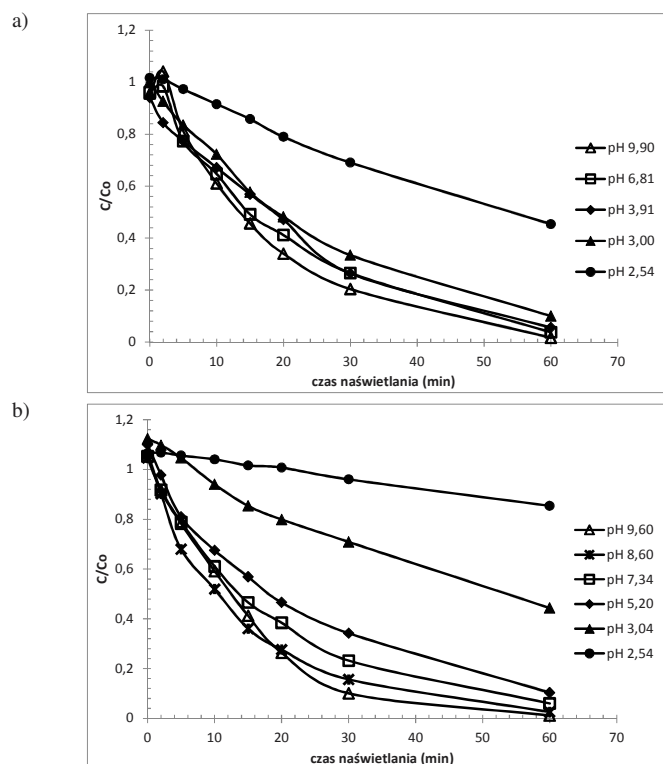
Rys. 1. Zmiany stężenia roztworów BP-4 (a) i PBSA (b) podczas ich naświetlania promieniowaniem UVA; $C_0 = 0,10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 1. Changes of concentration of BP-4 (a) and PBSA (b) solutions during their UVA irradiation; $C_0 = 0,10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

W przypadku obu związków występuje monotoniczna (rosnąca) zależność - ze wzrostem pH wzrastała początkowa szybkość ich rozkładu. Maksymalna szybkość degradacji BP-4 i PBSA, obserwowana przy $\text{pH} \sim 9,7$, wynosiła odpowiednio $0,0068$ i $0,0077 \text{ mmol min}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dalszy wzrost pH powodował zmniejszenie efektywności tego procesu. Zarówno BP-4, jak i PBSA są organicznymi kwasami sulfonowymi. W środowisku obojętnym i zasadowym będą więc występować w formie anionów. Te, z kolei, będą raczej odpychane od „ujemnej” powierzchni fotokatalizatora (punkt ładunku zerowego dla $\text{TiO}_2\text{P25}$ wynosi $6,25$ [15]). Wysoką efektywność fotodegradacji badanych substancji w środowisku zasadowym można raczej tłumaczyć wysokim stężeniem rodników HO^\bullet , generowanych - w tym środowisku - zgodnie z równaniem:



gdzie h^+ oznacza 'dziurę' o właściwościach utleniających, powstała w paśmie walencyjnym półprzewodnika w wyniku jego wzbudzenia, pod wpływem promieniowania UVA.



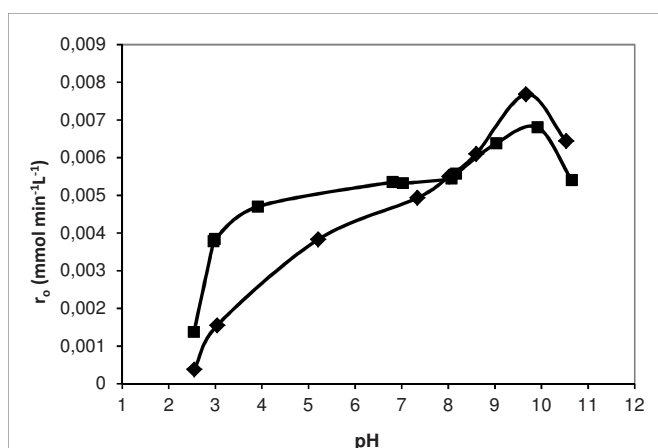
Rys. 2. Zmiany stężeń BP-4 (a) i PBSA (a) w wyniku ich naświetlania promieniowaniem UVA w obecności TiO₂ P25 (0,50 g · dm⁻³) przy różnym pH

Fig. 2. The changes of BP-4 (a) and PBSA (a) concentration in samples after UVA irradiation with TiO₂ P25 (0.50 g · dm⁻³) at different pH values

Kolejnym etapem doświadczeń było ustalenie optymalnego stężenia fotokatalizatora. W tym celu do 100 cm³ roztworów BP-4 lub PBSA dodawano 10, 25, 50, 75 lub 100 mg naważki TiO₂ P25. Ponieważ dla obu związków szybkość fotodegradacji jest zbliżona i, jednocześnie, dość wysoka przy pH ~ 8,0 (dla BP-4 i PBSA wynosiła odpowiednio $r_0 = 0,0054$ i $0,0055$ mmol min⁻¹ · dm⁻³), więc doświadczenia te prowadzono przy danym pH. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykresy zamieszczone na rysunku 4.

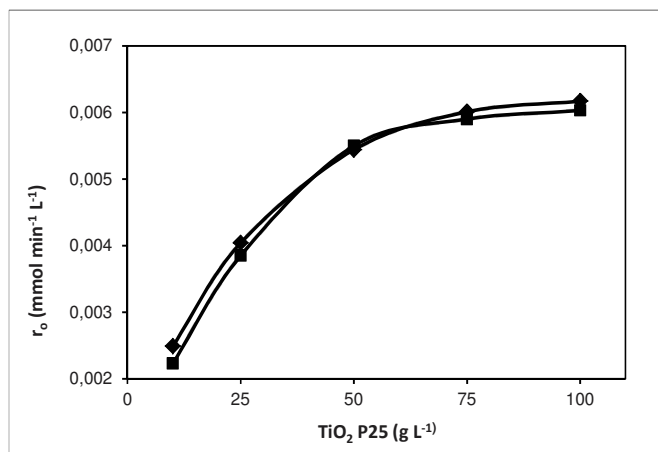
Stwierdzono, że w przypadku obu związków szybkość początkowa fotodegradacji rośnie monotonicznie aż do osiągnięcia *plateau* przy stężeniu 0,50 g TiO₂ P25 · dm⁻³. Dalsze zwiększenie stężenia fotokatalizatora powodowało jedynie nieznaczny wzrost wartości r_0 , rzędu kilku procent. Jedną z przyczyn tego zjawiska może być zmniejszona dostępność promieniowania UV do aktywnych miejsc na powierzchni TiO₂ P25. Ponadto,

przy wysokich stężeniach fotokatalizatora może zachodzić aglomeracja i sedymentacja jego cząstek, co również wpływa na zmniejszenie efektywności rozkładu substancji w omawianych warunkach. Dlatego jako optymalne stężenie TiO_2 P25 ustalono $0,50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Ustalone parametry można wykorzystać w dalszych badaniach nad poszukiwaniem efektywnej i taniej metody służącej do fotokatalitycznej degradacji trwałych zanieczyszczeń.



Rys. 3. Wpływ pH na początkową szybkość fotodegradacji (r_0) roztworów BP-4 (◆) i PBSA (■); $C_0 = 0,10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{TiO}_2 \text{ P25} = 0,50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 3. The effect of pH and on the initial photodegradation rate (r_0) of BP-4 (◆) PBSA (■) solutions; $C_0 = 0.10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{TiO}_2 \text{ P25} = 0.50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$



Rys. 4. Wpływ stężenia TiO_2 P25 na początkową szybkość fotodegradacji (r_0) roztworów BP-4 (◆) i PBSA (■), przy pH 8,0; $C_0 = 0,10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 4. The effect of TiO_2 P25 loading on the initial photodegradation rate (r_0) of BP-4 (◆) and PBSA (■) solutions, at pH 8,0; $C_0 = 0.10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Podziękowania

Niniejsza praca została sfinansowana przez Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach w ramach umowy statutowej nr KNW-1-043/P/2/0.

Literatura

- [1] Gandini S, Autier P, Boniol M. Progress in Biophysics and Molecular Biology. 2011;107:362-366. DOI:10.1016/j.pbiomolbio.2011.09.011.
- [2] Kunz PY, Fent K. Aquatic Toxicol. 1006;79: 305-324. DOI: 10.1016/j.aquatox.2006.06.016.
- [3] Schlenk D, Sapozhnikova Y, Irwin MA, Xie L, Hwang W, Reddy S i in. Environ Toxicol and Chem. 2005;24:2820-2826. DOI:10.1897/05-116R.1.
- [4] Holbech H, Norum U, Korsgaard B, Bjerregaard P. Pharmacol and Toxicol. 2002;91:204-208. DOI: 10.1034/j.1600-0773.2002.t01-3-910403.x.
- [5] Kunz PY, Galicia HF, Fent K. Toxicol Sci. 2006;90:349-361. DOI: 10.1093/toxsci/kfj082.
- [6] Poiger T, Buser HR, Balmer M, Bergqvist PA, Müller MD. Chemosphere. 2004;55:951-963. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.012.
- [7] Balmer M, Buser HR, Müller MD, Poiger T. Environ Sci & Technol. 2005;39:953-962. DOI: 10.1021/es040055r.
- [8] Zhang Z, Ren N, Li Y-F, Kunisue T, Gao D, Kannan K. Environ Sci & Technol. 2011;45:3909-3916. DOI: 10.1021/es2004057.
- [9] Buser HR, Balmer ME, Schmid P, Kohler M. Environ Sci and Technol. 2006;40:1427-1431. DOI: 10.1021/es052088s.
- [10] Schlumpf M, Cotton B, Conscience M, Haller V, Steinmann B, Lichtensteiger W. Environ Health Perspect. 2001;109:239-244.
- [11] Schlecht C, Klammer H, Jarry H, Wuttke W. Toxicology. 2004;205:123-130. DOI: 10.1016/j.tox.2004.06.044.
- [12] Felix T, Hall BJ, Brodbelt JS. Anal Chim Acta. 1998;371:195-203. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00293-1.
- [13] Poyatos JM, Muñio MM, Almecija MC, Torres JC, Hontoria E, Osorio F. Water Air and Soil Pollut. 2010;205:187-204. DOI: 10.1007/s11270-009-0065-1.
- [14] Jia Ch, Wang Y, Zhang C, Qin Q. Water Air and Soil Pollut. 2012;217:375-385. DOI: 10.1007/s11270-010-0594-7.
- [15] Baran W, Adamek E, Makowski A. Chem Eng J. 2008;145:242-248. DOI: 10.1016/j.cej.2008.04.021.

OPTIMIZATION OF THE PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF SUNSCREENS IN THE PRESENCE OF TiO₂

Medical University of Silesia, Sosnowiec

Abstract: The aim of this study was to determine the effect of pH and photocatalyst concentration on the photocatalytic oxidation rate of the two sunscreens filters (so-called UV filters), namely, 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone-5-sulphonic acid (benzophenone 4, BP-4) and 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA). The above-mentioned process was initiated by UVA radiation ($\lambda_{max} = 366$ nm) and was carried out in the aqueous suspension of TiO₂ P25 (a mixture of anatase and rutile, 70:30, Evonik Degussa). The samples were continuously mixed with magnetic stirrers and had free contact with air. During irradiation, 2 cm³ aliquots of samples were taken and the degree of conversion of analyzed compounds was determined using RP-HPLC method. It was found that the investigated sunscreens did not undergo direct UV photolysis under acidic, neutral or alkaline conditions. However, the photocatalytic degradation occurred after UVA irradiation of the compounds in the presence of TiO₂ P25. The effectiveness of this process was different, depending on the pH and the photocatalyst concentration. The greatest photodegradation rate of both compounds was under alkaline conditions (pH > 8) and at a concentration equal to 0.50 g TiO₂ P25/dm³.

Keywords: UV filters, photocatalysis, TiO₂ P25, degradation